

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05085767
PUBLICATION DATE : 06-04-93

APPLICATION DATE : 19-02-92
APPLICATION NUMBER : 04032386

APPLICANT : NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD;

INVENTOR : KOKUBO TADASHI;

INT.CL. : C03C 3/078 C03C 13/02 // C04B 14/42 C08J 5/04

TITLE : CHEMICALLY DURABLE GLASS FIBER

ABSTRACT : PURPOSE: To provide chemically durable glass fiber having excellent acid, alkali and water resistance and useful as the reinforcing material of a composite material such as FRP or GRC or as a material for use requiring corrosion resistance.

CONSTITUTION: This chemically durable glass fiber has a compsn. contg., by mol, $\geq 90\%$, in total, of 46-70% SiO₂, 5-18% TiO₂, 1-12% ZrO₂ (12-25% TiO₂+ZrO₂), 0-10% MgO, 0-18% CaO, 0-12% SrO, 4-15% BaO, 0-10% ZnO (12-35% MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO), 0-10% Li₂O, 1-10% Na₂O and 0-10% K₂O (2-12% Li₂O+Na₂O+K₂O).

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(20)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-85767

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 03 C 3/078		6971-4G		
13/02		6971-4G		
# C 04 B 14/42	A	2102-4G		
C 08 J 5/04		7188-4F		

審査請求、未請求 請求項の数2(全7頁)

(21)出願番号 特願平4-32386	(71)出願人 000232243 日本電気硝子株式会社 滋賀県大津市南嵐2丁目7番1号
(22)出願日 平成4年(1992)2月19日	(72)発明者 河本 徹 滋賀県大津市南嵐2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内
(31)優先権主張番号 特願平3-47547	(72)発明者 小久保 正 京都府長岡市梅ヶ丘2丁目50番地
(32)優先日 平成3(1991)2月19日	(74)代理人 弁理士 梶原 伸介 (外2名)
(33)優先権主張国 日本 (JP)	

(54)【発明の名称】 化学的耐久性ガラス繊維

(57)【要約】

【目的】 耐酸性、耐アルカリ性および耐水性のすべてにおいて優れた特性を有し、FRPやGRC等の複合材料の補強材として、或いは耐蝕性が必要とされる用途の材料として有用な化学的耐久性ガラスを提供する。

【構成】 モル比で、 SiO_2 46~70, TiO_2 6~18, ZrO_2 1~12, $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 12~25, MgO 0~10, CaO 0~18, SrO 0~12, BaO 4~15, ZnO 0~10, $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ 12~35, Li_2O 0~10, Na_2O 1~10, K_2O 0~10, $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2~12からなり、かつこれらの合量が90%以上の組成からなることを特徴とする化学的耐久性ガラス。

(2)

特開平6-85767

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モル%で、 SiO_2 46~70, TiO_2 5~18, ZrO_2 1~12, $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 12~25, MgO 0~10, CaO 0~18, SrO 0~12, BaO 4~15, ZnO 0~10, $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ 12~35, Li_2O 0~10, Na_2O 1~10, K_2O 0~10, $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2~12からなり、且つ、これらの合量が90%以上の組成からなることを特徴とする化学的耐久性ガラス繊維。

【請求項2】 モル%で、 SiO_2 50~65, TiO_2 6~18, ZrO_2 2~10, $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 12~23, MgO 0~5, CaO 2~13, SrO 2~10, BaO 4~12, ZnO 0~5, $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ 13~30, Li_2O 0~6, Na_2O 3~9, K_2O 0~5, $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 3~11からなり、且つ、これらの合量が90%以上の組成からなることを特徴とする請求項1の化学的耐久性ガラス繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐水性、耐酸性および耐アルカリ性に優れたガラス繊維に関し、特にFRP(ファイバー強化プラスチック)用、GRC(ガラス繊維強化コンクリート)用、アスペクト代替用、及びパッテリーセパレータ用等の複合材料の補強材或いは耐熱性材料に適した化学的耐久性ガラス繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、上記用途に使用されているガラス繊維として、FRP用には米国特許2,334,961号に記載のような $\text{SiO}_2 - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ 系のEガラスが用いられており、GRC用には特公昭49-40126号に記載のような $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ 系のジルコニア含有ガラスが用いられている。

【0003】 Eガラスは、耐水性に優れておりアルカリ溶出の小さいガラスであるが、酸やアルカリに対して強く侵食されるために、セメント中でアルカリによる侵食をうけるGRC用には使用できない。一方、ジルコニア含有ガラスは耐アルカリ性、耐酸性に優れているが、耐水性が不十分で、且つ、アルカリ溶出量が大きいために、プラスチックの補強材としての作用をなさずFRP用には使用できない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このために、FRP用にはEガラスが、GRC用にはジルコニア含有ガラスが専用的に用いられているが、両方の用途に共用されておらず不経済である。また近年、耐熱性に優れたFRPが求められており、それにはより化学的耐久性に優れたガラス繊維が必要とされ、一方GRC用にも複合材料の強

度の向上がより図れる補強材としてのガラス繊維が要求されているが、従来のガラスはこれ等の要求を満足するものではない。

【0005】 また通常、ガラス繊維を得るために、所定割合に配合されたガラス原料を溶融して均質なガラスとした後、多数のノズルを底部に形成したブッシングに溶融ガラスを供給し、ブッシングのノズルからガラスを引き出すことによって織維化する方法が採られるが、Eガラスやジルコニア含有ガラスは、織維化する際の温度、すなわち粘度 10^{11} ボイズに相当する温度(以下、 T_f という)が、1250°C以上と高いため、ブッシングが劣化しやすく、短時間で取り替える必要がある。

【0006】 本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、耐酸性、耐アルカリ性および耐水性の全てにおいて優れた特性を有し、FRPやGRC等の複合材料の補強材として、或いは耐熱性が必要とされる用途の材料として有用であり、しかも T_f が1200°C以下であるため、ブッシングの劣化が非常に少ない化学的耐久性ガラス繊維を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は等は、前記目的に合致するガラス繊維を種々検討し研究を重ねた結果、本発明に到達した。

【0008】 すなわち、本発明の化学的耐久性ガラス繊維は、モル%で、 SiO_2 46~70, TiO_2 5~18, ZrO_2 1~12, $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 12~25, MgO 0~10, CaO 0~18, SrO 2~12, BaO 4~15, ZnO 0~10, $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ 12~35, Li_2O 0~10, Na_2O 1~10, K_2O 0~10, $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2~12からなり、且つ、これらの合量が90%以上の組成からなることを特徴とする。

【0009】 また本発明の化学的耐久性ガラス繊維は、好みしくは、モル%で、 SiO_2 50~65, TiO_2 6~18, ZrO_2 2~10, $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 12~23, MgO 0~5, CaO 2~13, SrO 2~10, BaO 4~12, ZnO 0~5, $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ 13~30, Li_2O 0~5, Na_2O 3~9, K_2O 0~5, $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 3~11からなり、且つ、これらの合量が90%以上の組成からなることを特徴とする。

【0010】

【作用】 本発明の化学的耐久性ガラス繊維は、酸に強い SiO_2 成分とアルカリに強い ZrO_2 成分および TiO_2 成分が必須成分として特定範囲で含有され、且つ、ガラスの筋糸性に寄与する BaO 等の2価金属酸化物の成分が含有されているので、 Na_2O 等のアルカリ金属

(3)

特開平6-85767

酸化物の存在にもかかわらず、全体として優れた化学的耐久性を有し、しかも繊維化できるものである。

【0011】次に本発明の化学的耐久性ガラス繊維の各成分について、上記のように假定した理由を説明する。

【0012】 SiO_2 の含有量は、4.6～7.0モル%、好ましくは、5.0～6.5モル%である。4.6モル%より少ない場合には耐アルカリ性が低下し、7.0モル%より多い場合には耐アルカリ性が低下する。

【0013】 TiO_2 の含有量は、5～18モル%、好ましくは、6～18モル%である。5モル%より少ない場合には、ガラスの耐アルカリ性が低下すると共に、 T_c が高くなり、18モル%より多い場合には、失透温度（以下、 T_c という）が高くなり、 T_c と T_f の差（以下、 ΔT という）が小さくなつて繊維性が悪くなる。

【0014】すなわち T_c が T_f を超えると、ガラス被液中に失透物が生じ、ノズル付近で糸切れが起こり易くなるため、 T_c は、 T_f より低い温度であることを繊維化の条件であり、その差が大きいほど繊維性が良好となる。

【0015】 ZrO_2 の含有量は、1～12モル%、好ましくは、2～10モル%である。1モル%より少ない場合には、ガラスの耐アルカリ性が低下し、12モル%より多い場合には、 ΔT が小さくなり、繊維性が悪くなる。

【0016】ただし TiO_2 と ZrO_2 の合量は、1.2～2.5モル%、好ましくは、1.2～2.3モル%に抑制する。すなわち両成分が合量で、1.2モル%より少ない場合にはガラスの耐アルカリ性が低下し、2.5モル%より多い場合には ΔT が小さくなり、繊維性が悪くなる。

【0017】 MgO の含有量は、0～1.0モル%、好ましくは、0～5モル%である。1.0モル%より多い場合には、 ΔT が小さくなり、繊維性が悪くなる。

【0018】 CaO の含有量は、0～1.8モル%、好ましくは、2～3モル%である。1.8モル%より多い場合には、 ΔT が小さくなり、繊維性が悪くなる。

【0019】 SrO の含有量は、0～1.2モル%、好ましくは、2～1.0モル%である。1.2モル%より多い場合には、 ΔT が小さくなり、繊維性が悪くなる。

【0020】 BaO の含有量は、4～1.5モル%、好ましくは、4～1.2モル%である。4モル%より少ない場合および1.5モル%より多い場合には、 ΔT が小さくなり、繊維性が悪くなる。

【0021】 ZnO の含有量は、0～1.0モル%、好ましくは、0～5モル%である。1.0モル%より多い場合には、 ΔT が小さくなり、繊維性が悪くなる。

【0022】ただし、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{ZnO}$ が1.2モル%より少い場合および3.5モル%より多い場合にも、 ΔT が小さくなり、繊維性が悪くなる。

【0023】 Li_2O の含有量は、0～1.0モル%、好ましくは、0～5モル%である。1.0モル%より多い場合には、ガラスの耐水性が低下し、アルカリ溶出量が多くなる。

【0024】 Na_2O の含有量は、1～1.0モル%、好ましくは、3～9.5モル%である。1モル%より少い場合には、 ΔT が小さくなるため、繊維性が悪くなり、1.0モル%より多い場合には、ガラスの耐水性が低下し、アルカリ溶出量が増大する。

【0025】 K_2O の含有量は、0～1.0モル%、好ましくは、0～5モル%である。1.0モル%より多い場合には、ガラスの耐水性が低下し、アルカリ溶出量が増大する。

【0026】ただし、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が2モル%より少い場合には、 ΔT が小さくなるため、繊維性が悪くなり、1.2モル%より多い場合にはガラスの耐水性が低下すると共にアルカリ溶出量が増大する。

【0027】本発明のガラスでは上記した成分が少なくとも9.0モル%以上を占めるが、他に1.0モル%以下の範囲内で、 MnO 、 SiO_2 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 などの添加成分を含んでも差し支えない。しかしながら、これら添加成分の合計が1.0モル%を超えると繊維性に問題を生じるため好ましくない。さらに B_2O_3 や F_2 は、製造工程において環境を害するため含有しない方が良い。

【0028】

【実施例】次に本発明の化学的耐久性ガラス繊維を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0029】表1、表2および表3は、本発明の実施例および比較例の各試料のガラス組成と特性を示すものである。比較例としては、従来ガラスであるEガラス及びジルコニア含有ガラスを挙げた。

【0030】

【表1】

(4)

特開平5-85767

6

6

試料No	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
組成(モル%)								
SiO_3	60.0	48.0	47.6	49.0	65.0	63.0	49.0	50.0
TiO_2	18.0	12.5	12.4	12.8	11.1	8.0	12.7	18.0
ZrO_3	7.0	6.8	6.7	6.9	5.3	10.0	6.8	7.0
MgO	5.7	—	—	—	—	—	—	—
CaO	—	5.5	15.6	5.7	1.2	6.8	6.8	4.5
SrO	6.8	5.6	—	5.7	2.1	6.7	5.6	4.5
BaO	11.5	7.1	11.0	11.4	8.8	11.5	9.2	10.0
ZnO	—	7.7	—	—	—	—	—	—
Li_2O	—	—	—	2.7	—	—	—	—
Na_2O	7.0	8.8	6.7	4.4	6.5	7.0	6.8	7.0
K_2O	—	—	—	0.8	—	—	—	—
							MnO	P_2O_5
							4.8	4.8
耐水性(%)	0.16	0.10	0.18	0.10	0.05	0.13	0.11	0.12
アルカリ溶出(g/g)	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03
耐酸性(%)	3.8	4.0	4.0	3.7	0.4	4.5	4.6	4.0
溶アルカリ性(%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.2	0.2	0.5
T_F (°C)	1130	1085	1080	1180	1170	1150	1085	1100
T_L (°C)	1030	1040	1040	1088	1000	1100	1040	1050
ΔT (°C)	50	45	40	50	170	50	45	50

[0031]

· [卷2]

(5)

特開平5-85767

7

8

試料No	実施例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
組成(モル%)								
SiO ₃	58.8	52.4	51.2	50.8	58.0	50.0	50.0	58.0
TiO ₂	12.5	12.2	12.5	12.8	8.0	12.7	13.0	7.0
ZrO ₂	6.8	6.9	8.8	5.9	10.0	5.8	7.0	5.0
MgO	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	5.6	2.7	5.5	6.7	6.8	6.6	4.6	6.7
SrO	5.6	2.1	5.8	5.7	5.7	5.6	4.5	5.8
BaO	9.1	8.8	7.1	11.4	11.5	9.2	10.0	11.5
ZnO	—		4.5	—	—	—	—	—
Li ₂ O	—	—	—	2.7	—	—	—	—
Na ₂ O	6.8	6.5	6.8	4.4	7.0	6.8	7.0	7.0
K ₂ O	—	—	—	0.8	—	—	—	—
						MnO	P ₂ O ₅	
						4.3	4.0	
耐水性(%)	0.07	0.05	0.10	0.10	0.13	0.11	0.12	0.15
アルカリ溶出(mg)	0.04	0.01	0.08	0.02	0.03	0.03	0.03	0.05
苛酸性(%)	1.8	0.6	4.0	3.7	4.5	4.6	4.0	0.6
耐アルカリ性(%)	0.3	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5
T _p (°C)	1160	1180	1140	1150	1160	1140	1145	1170
T _L (°C)	1180	1020	1100	1100	1080	1050	1090	1070
ΔT(°C)	50	110	40	50	70	90	55	100

【0032】

【表3】

(6)

特開平5-86767

試料No	実 施 例							比較例		
	9	17	18	19	20	21	22	23	E ガラス	ガラス
SiO ₂	87.5	55.5	52.6	54.0	54.5	52.5	52.5	58.0	87.0	87.0
TiO ₂	10.0	16.0	18.0	7.0	18.0	14.0	14.0	0.2	1.7	1.7
ZrO ₂	8.0	8.0	8.0	7.0	8.0	8.0	8.0	—	10.0	—
MgO	8.0	—	—	—	—	—	—	—	1.8	—
CaO	6.0	6.2	6.2	6.7	7.2	6.7	6.7	24.2	0.6	—
SrO	8.0	8.0	8.0	8.0	1.0	8.0	8.0	0.1	—	—
BaO	7.0	7.0	7.0	11.0	5.0	9.0	9.0	—	—	—
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Li ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	2.7	—
Na ₂ O	7.0	7.0	7.0	9.0	7.0	8.0	4.0	0.3	15.1	—
K ₂ O	—	—	—	—	—	1.0	8.0	0.1	1.7	—
								H ₂ O ₅ 1.1 Al ₂ O ₃ 8.8		
耐水性(%)	0.10	0.12	0.10	0.15	0.10	0.20	0.20	0.4	0.5	—
アルカリ抽出(g/g)	0.05	0.05	0.05	0.07	0.03	0.03	0.03	0.01	0.3	—
耐酸性(%)	8.0	1.1	2.8	1.8	1.8	2.2	2.2	31.0	0.5	—
耐アルカリ性(%)	0.7	0.8	0.8	0.8	0.4	0.8	0.4	0.0	0.8	—
T _p (°C)	1151	1145	1140	1140	1150	1140	1150	1275	1270	—
T _g (°C)	1024	1010	1040	1080	1100	1080	1080	1080	1100	—
ΔT(°C)	127	185	100	80	50	50	70	215	270	—

【0033】表1、表2および表3に示した各試料は次のようにして作成した。まず表に示す組成になるようにガラス原料を調合し、白金坩堝を用いて1500°Cで4時間溶融した。溶融後、融液を鉄板上に流し出し、厚さ5mmの板状に成形して以下の測定に供するガラス試料を得た。

【0034】耐水性は、板状ガラス試料を粉碎し直徑2.97~5.00μmの粒度のガラスを比重グラム精粹し、これを純水10.0mlの入ったテフロン製容器中に密封してオートクレープに入れ、180°Cで10時間保持した後の重量減少率を測定した。この重量減少率が小さいほど耐水性が良いことを示しており、以下の特性測定についても同様である。

【0035】耐水性に関する別の評価方法のアルカリ溶出量については、JIS R 3502の方法に基づいて測定した。

【0036】耐酸性は上記耐水性測定の時と同様の粉碎

ガラス粒を比重グラム精粹し、これらを10%のHCl 10.0ml中に浸漬し、80°C、9.6時間の条件で振とうした後、その重量減少率を測定した。

【0037】耐アルカリ性は上記耐水性及び耐酸性の測定の時と同様の粉碎ガラス粒を比重グラム精粹後、10%のNaOH水溶液10.0ml中に浸漬し、80°C、1.6時間の条件で振とうした後、その重量減少率を測定した。

【0038】T_pは、先記したように粘度10^{2.5}ポイズに相当する温度であり、白金球引き上げ法によって測定し、T_gは、ガラス試料の一端を2.97~5.00μmの粉末にしてから、白金ポートに入れ、温度勾配を有する電気炉に1.6時間保持した後、放冷し、顯微鏡で失透出現位置を観察することによって測定した。

【0039】表1から、本発明のガラスは、比較例のEガラスに比べて耐酸性と耐アルカリ性に優れ、また比較例のジルコニア含有ガラスに比べて耐水性に優れ、アル

(7)

特開平5-85767

11

カリ溶出量が少なく、従って本発明のガラスは、耐水性、耐酸性および耐アルカリ性について絶じて良好な特性を兼ね備えたものであることが認められる。

【0040】また本発明のガラスは、比較例のガラスと同様、 T_g が T_g より高く、また ΔT が 40°C 以上であるため、炭素化が可能であり、しかも比較例のガラスに比べて T_g が低いため、ブッシングの劣化が少ないことが理解できる。

【0041】尚、各ガラス試料を粉碎し、白金ブッシングに入れ、白金ブッシングに直接加熱してガラスを溶融し、ノズル温度を 10¹⁻⁵ ポイズ温度に設定しておいて、ブッシング底部のノズルから引き出すことによっ

12

て、炭素化が可能であるか否かを試験したところ、いずれも炭素化が可能であった。

【0042】

【発明の効果】以上のように本発明のガラス模様は、耐水性、耐酸性および耐アルカリ性に優れており、各種の複合材料の補強材として広く用いることができ、また耐熱性が要求される用途にその使用範囲を拡大できる効果がある。

【0043】さらに本発明のガラス模様は、Eガラスやジルコニア含有ガラスに比べて T_g が低いため、ブッシングの劣化が少なく、取り替え期間を長くすることが可能となる。